

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-209754

(43)Date of publication of application : 03.08.1999

(51)Int.Cl.

C09K 13/06

C08J 7/00

// C08L 63/00

(21)Application number : 10-298095

(71)Applicant : HITACHI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 20.10.1998

(72)Inventor : OGAWA NOBUYUKI

SHIMIZU HIROSHI

SHIBATA KATSUJI

NAKASO AKISHI

## (54) ETCHING SOLUTION FOR EPOXY RESIN CURED MATERIAL

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an etching solution for an epoxy resin cured material, having excellent safety, capable of removing an unmodified epoxy resin without using concentrated sulfuric acid, chromic acid and an alkali permanganate.

SOLUTION: This etching solution is used for etching and removing a cured material of an epoxy resin composition. The composition comprises 30-89 wt.% of an amide-based solvent which is N,N-dimethylacetamide or N-methyl-2-pyrrolidone, an alkali metal compound which is an alkali metal hydroxide, 1-60 wt.% of an alcohol-based solvent solution having  $\geq 80^{\circ}\text{C}$  flash point which is adjusted to make the concentration of the alkali metal compound 0.5-40 wt.%, and 10-30 wt.% of water.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

27.03.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-209754

(43) 公開日 平成11年(1999) 8月3日

|                           |       |                      |
|---------------------------|-------|----------------------|
| (51) Int.Cl. <sup>8</sup> | 識別記号  | F I                  |
| C 0 9 K 13/06             |       | C 0 9 K 13/06        |
| C 0 8 J 7/00              | C F C | C 0 8 J 7/00 C F C A |
| // C 0 8 L 63/00          |       | C 0 8 L 63/00 C      |

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平10-298095  
(62) 分割の表示 特願平7-135089の分割  
(22) 出願日 平成7年(1995) 6月1日

(71) 出願人 000004455  
日立化成工業株式会社  
東京都新宿区西新宿2丁目1番1号  
(72) 発明者 小川 信之  
茨城県下館市大字小川1500番地 日立化成  
工業株式会社下館研究所内  
(72) 発明者 清水 浩  
茨城県下館市大字小川1500番地 日立化成  
工業株式会社下館研究所内  
(72) 発明者 柴田 勝司  
茨城県つくば市和台48 日立化成工業株式  
会社筑波研究所内  
(74) 代理人 弁理士 若林 邦彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エポキシ樹脂硬化物のエッチング液

(57) 【要約】

【課題】濃硫酸、クロム酸、アルカリ過マンガン酸塩を使用しないで、無変性のエポキシ樹脂の除去を可能とする、安全性に優れたエポキシ樹脂硬化物のエッチング液を提供すること。

【解決手段】エポキシ樹脂組成物の硬化物をエッチング除去するエッチング液であって、その組成が、アミド系溶媒30～89重量%と、アルカリ金属化合物と、アルカリ金属化合物の濃度が0.5～40重量%となるように調整するアルコール系溶媒溶液1～60重量%と、水10～30重量%とからなること。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】ハロゲン化エポキシ樹脂組成物の硬化物をエッチング除去するエッチング液であって、その組成が、アミド系溶媒30～89重量%と、アルカリ金属化合物と、アルカリ金属化合物の濃度が0.5～40重量%となるように調整するアルコール系溶媒溶液1～60重量%と、水10～30重量%とからなることを特徴とするエポキシ樹脂硬化物のエッチング液。

【請求項2】アミド系溶媒が、N、N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドンのいずれかであることを特徴とする請求項1に記載のエポキシ樹脂硬化物のエッチング液。

【請求項3】アルカリ金属化合物が、アルカリ金属水酸化物であることを特徴とする請求項1または2に記載のエポキシ樹脂硬化物のエッチング液。

【請求項4】アルカリ金属水酸化物が、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムのいずれかであることを特徴とする請求項3に記載のエポキシ樹脂硬化物のエッチング液。

【請求項5】アルコール系溶媒が、引火点80℃以上のアルコール系溶媒であることを特徴とする請求項1～4のうちいずれかに記載のエポキシ樹脂硬化物のエッチング液。

【請求項6】アルコール系溶媒が、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、1,2-プロパンジオールのいずれかであることを特徴とする請求項5に記載のエポキシ樹脂硬化物のエッチング液。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、絶縁材料、接着剤、塗料などに用いられるエポキシ樹脂硬化物をエッチング除去できるエッチング液に関する。

## 【0002】

【従来の技術】エポキシ樹脂は、ポリイミド樹脂と同様にその電気特性、接着性に優れているため、種々の分野で利用されている。エポキシ樹脂及びポリイミド樹脂は、用途が広がるにつれ、樹脂の一部を粗化や除去して使用するような用途がでてきた。ポリイミド樹脂のエッチングに関しては従来からよく行われており、ヒドラジン等の塩基性溶液でエッチングする方法が、特開昭50-4577号公報、特開昭51-27464号公報、及び特開昭53-49068号公報により知られている。これに対し、エポキシ樹脂の粗化やエッチングに関しては、プリント配線板に用いられるエポキシ樹脂硬化物の表面粗化処理、デスミア処理、エッチバック処理に用いられる、濃硫酸、クロム酸、アルカリ過マンガン酸塩などでエッチングする方法が、特開昭54-144968

号公報や、特開昭62-104197号公報により知られている。またエポキシ樹脂に、アルカリに可溶なアクリル樹脂を添加して、エッチングする方法も検討され、例えば、特開平5-218651号公報により知られている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】ところで、無変性のエポキシ樹脂の硬化物を粗化、エッチングするのは、濃硫酸、クロム酸、アルカリ過マンガン酸塩を使用していたが、これらの液は労働安全衛生法の特定化学物質に該当する薬品であり、安全上取扱いに十分な注意が必要であり、さらに取扱い者には定期的に健康診断が義務付けられる。さらに濃硫酸は吸水性が強いために、十分な濃度管理が必要であり、アルカリ過マンガン酸塩でエポキシ樹脂を完全に除去するには、80℃前後の高温と30分以上の時間が必要であった。また、エポキシ樹脂をエッチング可能にするためにアクリル樹脂を添加した変性エポキシ樹脂の場合、エポキシ樹脂の耐熱性、耐薬品性等の優れた特性を低下させてしまう。

【0004】本発明は、濃硫酸、クロム酸、アルカリ過マンガン酸塩を使用しないで、無変性のエポキシ樹脂の除去を可能とする、安全性に優れたエポキシ樹脂硬化物のエッチング液を提供することを目的とするものである。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明のエポキシ樹脂硬化物のエッチング液は、ハロゲン化エポキシ樹脂組成物の硬化物をエッチング除去するエッチング液であって、その組成が、アミド系溶媒30～89重量%と、アルカリ金属化合物と、アルカリ金属化合物の濃度が0.5～40重量%となるように調整するアルコール系溶媒溶液1～60重量%と、水10～30重量%とからなることを特徴とする。

【0006】本発明者らは、ハロゲン化エポキシ重合体の分解反応について種々検討した結果、ハロゲン化エポキシ重合体がアミド系溶媒中でアルカリ金属化合物により分解することを見出し、本発明をなすことができた。

## 【0007】

【発明の実施の形態】本発明のエッチング液によりエッチングを行なう対象となる、熱硬化性エポキシ樹脂組成物の硬化物は、ハロゲン化エポキシ重合体、架橋剤、多官能エポキシ樹脂からなる熱硬化性エポキシ樹脂組成物の硬化物であればどのようなものでも行なうことができる。

【0008】本発明のエッチング液は、アミド系溶媒、アルカリ金属化合物のアルコール系溶媒溶液、水を配合、混合して調製する。

【0009】本発明のエッチング液構成成分であるアミド系溶媒は、どのようなものでもよく、例えば、N-メチルホルムアミド、N、N-ジメチルホルムアミド、N

ーメチルアセトアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、N、N、N'、N'-テトラメチル尿素、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、カルバミド酸エステルなどがある。これらのうち、N、N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドンが引火点が70℃以上と高く、さらにエポキシ樹脂硬化物を膨潤させる効果があり、分解物の溶解性が良好なために特に好ましい。これらの溶媒は併用することができるし、またその他の溶媒と併用しても構わない。

【0010】本発明のエッチング液構成成分であるアルカリ金属化合物は、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム等のアルカリ金属化合物でアルコール系溶媒に溶解するものであればどのようなものでもよく、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム等の金属、水素化物、水酸化物、ホウ水素化物、アミド、フッ化物、塩化物、臭化物、ヨウ化物、ホウ酸塩、リン酸塩、炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩、有機酸塩、フェノール塩などがある。これらのうち、アルカリ金属水酸化物が好ましく、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムが特に好ましい。

【0011】本発明のエッチング液構成成分であるアルコール系溶媒は、どのようなものでもよく、例えば、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、iso-ブタノール、tert-ブタノール、1-ペンタノール、2-ペンタノール、3-ペンタノール、2-メチル-1-ブタノール、iso-ペンチルアルコール、tert-ペンチルアルコール、3-メチル-2-ブタノール、ネオペンチルアルコール、1-ヘキサノール、2-メチル-1-ペンタノール、4-メチル-2-ペンタノール、2-エチル-1-ブタノール、1-ヘプタノール、2-ヘプタノール、3-ヘプタノール、シクロヘキサノール、1-メチルシクロヘキサノール、2-メチルシクロヘキサノール、3-メチルシクロヘキサノール、4-メチルシクロヘキサノール、エチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコール、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、グリセリン、ジプロピレングリコールなどがある。これらのうちエチレングリコール、ジエチレングリコール、

ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、1,2-プロパンジオールが引火点が80℃以上と高く、さらにアルカリ金属化合物の溶解性が高いために、特に好ましい。これらの溶媒は、何種類かを併用することもできる。

【0012】本発明のエッチング液に用いるアミド系溶媒の濃度は、30重量%より低いとエポキシ硬化物の膨潤性、分解物の溶解性が低下するため好ましくなく、89重量%より高いと結果的にアルカリ金属化合物の濃度が低下するため、エポキシ樹脂硬化物の分解速度が低下したり、水の濃度が低下して引火してしまうため好ましくない。

【0013】アルコール系溶媒溶液のアルカリ金属化合物濃度は、0.5重量%より低いと、エポキシ樹脂硬化物の分解速度が低下するため好ましくなく、40重量%より高いとアルコール系溶媒にアルカリ金属化合物が完全に溶解できないので好ましくない。

【0014】水の濃度は、10重量%より低いと、エッチング液が引火性を示すため好ましくなく、30重量%より高いとエポキシ硬化物の膨潤性が低下するため、エポキシ樹脂硬化物の分解速度が低下するため好ましくない。

【0015】このようにして得られたエッチング液に界面活性剤等を添加して使用しても構わない。また、エッチングの際にエッチング液を90℃前後まで加熱して使用しても構わない。

【0016】エッチング方法として、エッチング液中に浸してもよいし、さらに気泡を発生させたり、超音波により振動を与えたりしても構わない。液中に浸さなくともスプレー等を使用しても構わないし、さらに高圧をかけても構わない。

【0017】

#### 【実施例】実施例1

臭素化高分子量エポキシ重合体、フェノール樹脂マスク化ジイソシアネート、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂からなる、フィルムの厚さが50μmの熱硬化性エポキシ接着フィルムAS-3000E（日立化成工業株式会社製、商品名）を、170℃、30分加熱して、エポキシ樹脂組成物の硬化フィルムを作製した。この硬化フィルムは、強靱であり、引っ張っても折っても割れたり切れたりしなかった。エッチング液として、N-メチル-2-ピロリドン70重量%と、水酸化ナトリウムの濃度が10重量%の水酸化ナトリウムのエチレングリコール溶液15重量%と、水15重量%との混合溶液を調製した。エッチング液は、均一であり、引火点を測定したところ、89℃まで引火点がなく、さらに89℃以上では点火炎が消火された。硬化フィルムを60℃のエッチング液に浸し、軽く振とうしたところ、硬化フィルムは10分で粉末状に分解した。なお、引火点測定条件は

次の通りである。

使用機器 : セタ型密閉式引火点試験器、ニブシートレーディング(株)社製

試料量 : 2ml

測定温度範囲: 0~110℃

着火条件 : 測定温度で温度一定になって1分後、着火炎を試料カップ内に3秒間点火し、引火するかしないかを観察した。

#### 【0018】実施例2

エッチング液として、N、N-ジメチルアセトアミド65重量%、水酸化ナトリウムのエチレングリコール溶液(水酸化ナトリウム濃度: 10重量%) 15重量%、水20重量%の混合溶液を調製した。エッチング液は均一であり、引火点を測定したところ、90℃まで引火点がなく、さらに90℃以上では点火炎が消火された。実施例1で作製した硬化フィルムを60℃のエッチング液に浸し、軽く振とうしたところ、硬化フィルムは30分で粉末状に分解した。

#### 【0019】実施例3

エッチング液として、N-メチル-2-ピロリドン70重量%、水酸化カリウムのエチレングリコール溶液(水酸化カリウム濃度: 10重量%) 15重量%、水15重量%の混合溶液を調製した。エッチング液は均一であり、引火点を測定したところ、88℃まで引火点がなく、さらに88℃以上では点火炎が消火された。実施例1で作製した硬化フィルムを60℃のエッチング液に浸し、軽く振とうしたところ、硬化フィルムは10分で粉末状に分解した。

#### 【0020】実施例4

エッチング液として、N-メチル-2-ピロリドン60重量%、水酸化リチウムのエチレングリコール溶液(水酸化リチウム濃度: 1重量%) 25重量%、水15重量%の混合溶液を調製した。エッチング液は均一であり、引火点を測定したところ、86℃まで引火点がなく、さらに86℃以上では点火炎が消火された。実施例1で作製した硬化フィルムを60℃のエッチング液に浸し、軽く振とうしたところ、硬化フィルムは25分で粉末状に分解した。

#### 【0021】実施例5

エッチング液として、N-メチル-2-ピロリドン70重量%、水酸化ナトリウムのジエチレングリコール溶液(水酸化ナトリウム濃度: 10重量%) 15重量%、水15重量%の混合溶液を調製した。エッチング液は均一であり、引火点を測定したところ、86℃まで引火点がなく、さらに86℃以上では点火炎が消火された。実施例1で作製した硬化フィルムを60℃のエッチング液に浸し、軽く振とうしたところ、硬化フィルムは13分で粉末状に分解した。

#### 【0022】実施例6

エッチング液として、N-メチル-2-ピロリドン70

重量%、水酸化ナトリウムのジエチレングリコールモノメチルエーテル溶液(水酸化ナトリウム濃度: 10重量%) 15重量%、水15重量%の混合溶液を調製した。エッチング液は均一であり、引火点を測定したところ、89℃まで引火点がなく、さらに89℃以上では点火炎が消火された。実施例1で作製した硬化フィルムを60℃のエッチング液に浸し、軽く振とうしたところ、硬化フィルムは15分で粉末状に分解した。

#### 【0023】実施例7

エッチング液として、N-メチル-2-ピロリドン70重量%、水酸化ナトリウムのジエチレングリコールモノエチルエーテル溶液(水酸化ナトリウム濃度: 10重量%) 15重量%、水15重量%の混合溶液を調製した。エッチング液は均一であり、引火点を測定したところ、90℃まで引火点がなく、さらに90℃以上では点火炎が消火された。実施例1で作製した硬化フィルムを60℃のエッチング液に浸し、軽く振とうしたところ、硬化フィルムは15分で粉末状に分解した。

#### 【0024】実施例8

エッチング液として、N-メチル-2-ピロリドン70重量%、水酸化ナトリウムのジエチレングリコールモノブチルエーテル溶液(水酸化ナトリウム濃度: 5重量%) 15重量%、水15重量%の混合溶液を調製した。エッチング液は均一であり、引火点を測定したところ、88℃まで引火点がなく、さらに88℃以上では点火炎が消火された。実施例1で作製した硬化フィルムを60℃のエッチング液に浸し、軽く振とうしたところ、硬化フィルムは18分で粉末状に分解した。

#### 【0025】実施例9

エッチング液として、N-メチル-2-ピロリドン70重量%、水酸化ナトリウムの1, 2-プロパンジオール溶液(水酸化ナトリウム濃度: 10重量%) 15重量%、水15重量%の混合溶液を調製した。エッチング液は均一であり、引火点を測定したところ、87℃まで引火点がなく、さらに87℃以上では点火炎が消火された。実施例1で作製した硬化フィルムを60℃のエッチング液に浸し、軽く振とうしたところ、硬化フィルムは15分で粉末状に分解した。

#### 【0026】実施例10

エッチング液として、N-メチル-2-ピロリドン60重量%、水酸化ナトリウムのエチレングリコール溶液(水酸化ナトリウム濃度: 10重量%) 20重量%、水20重量%の混合溶液を調製した。エッチング液は均一であり、引火点を測定したところ、85℃まで引火点がなく、さらに85℃以上では点火炎が消火された。実施例1で作製した硬化フィルムを60℃のエッチング液に浸し、軽く振とうしたところ、硬化フィルムは30分で粉末状に分解した。

#### 【0027】比較例1

実施例1で作製した硬化フィルムを、60℃のN-メチ

ル-2-ピロリドンに浸し、軽く振とうしたところ、24時間後でもフィルムは原形をとどめていた。また、N-メチル-2-ピロリドンの引火点を測定したところ、87℃で引火した。

【0028】比較例2

実施例1で作製した硬化フィルムを、60℃の10重量%水酸化ナトリウムのジエチレングリコールモノメチルエーテル溶液に浸し、軽く振とうしたところ、24時間後でもフィルムは原形をとどめていた。また、10重量%水酸化ナトリウムのジエチレングリコールモノメチルエーテル溶液の引火点を測定したところ、85℃で引火した。

\*【0029】比較例3

実施例1で作製した硬化フィルムを60℃の5重量%水酸化ナトリウム、5重量%過マンガン酸カリウムの混合水溶液に浸し、軽く振とうしたところ、60分後でもフィルムは表面が粗化されただけだった。

【0030】

【発明の効果】以上に説明したように、本発明によって、濃硫酸、クロム酸、アルカリ過マンガン酸塩等の取り扱いに注意を要する薬品を用いずに、ハロゲン化エポキシ樹脂組成物の硬化物をエッチング除去することができ、かつ、引火点の低い安全なエッチング液を提供することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 中祖 昭士

茨城県下館市大字小川1500番地 日立化成  
工業株式会社下館研究所内